PCT/EP200 4 / 0 0 7 2 5 8

## BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



EPO4/07258

REC'D 02 AUG 2004

WIPO PCT

# Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

103 33 857.8

Anmeldetag:

24. Juli 2003

Anmelder/Inhaber:

BASF Aktiengesellschaft, 67063 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung:

2-Substituierte Pyrimidine

IPC:

C 07 D, A 01 N

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 22. Juni 2004

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident
Im Auftrag

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b) Hintermeier

## Patentansprüche

1. 2-Substituierte Pyrimidine der Formel I

$$R^{1}$$
  $N$   $R^{2}$   $L_{n}$   $R^{4}$   $N$   $R^{3}$ 

i

- 5 in der der Index und die Substituenten die folgende Bedeutung haben:
  - n eine ganze Zahl von 1 bis 5, wobei mindestens ein Substituent L in ortho-Stellung am Phenylring sitzt
  - L Halogen, Cyano, Cyanato (OCN), C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Nitro, -C(=O)-A, -C(=O)-O-A, -C(=O)-N(A')A, C(A')(=N-OA), N(A')A, N(A')-C(=O)-A, N(A'')-C(=O)-N(A')A, S(=O)<sub>m</sub>-A, S(=O)<sub>m</sub>-O-A oder S(=O)<sub>m</sub>-N(A')A,

15 m 0, 1 oder 2;

A,A', A" unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkenyl, Phenyl, wobei die organischen Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können oder durch Cyano, Cyanato, Nitro oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiert sein können; oder A und A' zusammen mit den Atomen an die sie gebunden sind für einen fünf- bis sechsgliedrigen gesättigten, partiell ungesättigten oder aromatischen Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S, stehen;

wobei die aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Gruppen der Restedefinitionen von L ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein oder eine bis vier Gruppen R<sup>u</sup> tragen können:

R<sup>u</sup> Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyloxy, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkinyloxy, -C(=O)-A, -C(=O)-O-A, -C(=O)-N(A')A, C(A')(=N-OA), N(A')A, N(A')-C(=O)-A, N(A'')-C(=O)-A

h

540/2003 fc/FH 24.07.2003

20

25

N(A')A, S(=O)<sub>m</sub>-A, wobei m, A, A', A" die vorgenannte Bedeutung haben;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkenyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkinyl;

R² kann zusätzlich Wasserstoff bedeuten:

R¹ und R² können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gesättigten oder ungesättigten fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der durch eine Ether-(-O-), Carbonyl -- (C=O)-, Thio-(-S-), Sulfoxyl-(-S[=O]--) oder Sulfenyl-(-SO<sub>Z</sub>--) Gruppe unterbrochen sein und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl und Oxy-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkylenoxy kann;

R<sup>3</sup> Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyloxy oder C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkinyloxy, wobei die Alkyl, Alkenyl und Alkinylreste von R<sup>3</sup> durch Halogen, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl substituiert sein können.

R<sup>4</sup> einer der Formeln

entspricht, in denen

 $R^a$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_8$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_8$ -Alkinyl,  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy und

R<sup>5</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyloxy-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl, Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl oder Phenyloxy-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl, bedeuten,

wobei die aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Gruppen der Restedefinitionen von R<sup>a</sup> und/oder R<sup>5</sup> ihrerseits eine bis vier Gruppen R<sup>w</sup> tragen können:

R<sup>w</sup> Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyloxy, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkinyloxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl.

10

5

15

20

25

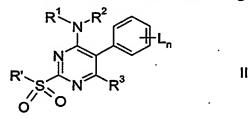
30

- 2. 2-Substituierte Pyrimidine nach Anspruch 1, wobei R³ Chlor, Cyano, Methyl oder Methoxy bedeutet.
- 5 3. 2-Substituierte Pyrimidine nach Anspruch 1, wobei R<sup>a</sup> Wasserstoff und R<sup>5</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl bedeuten.
  - 4. 2-Substituierte Pyrimidine nach einem der Ansprüche 1 bis 6, in der die durch L<sub>n</sub> substituierte Phenylgruppe für die Gruppe B

10

steht, worin # die Verknüpfungsstelle mit dem Pyrimidin-Gerüst ist und

- L<sup>1</sup> Fluor, Chlor, CH<sub>3</sub> oder CF<sub>3</sub>;
- $L^2, L^4$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $CH_3$  oder Fluor;
- 15 L³ Wasserstoff, Fluor, Chlor, Cyano, CH<sub>3</sub>, SCH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, NH-C(=O)CH<sub>3</sub>, N(CH<sub>3</sub>)-C(=O)CH<sub>3</sub> oder COOCH<sub>3</sub> und
  - L<sup>5</sup> Wasserstoff, Fluor, Chlor oder CH₃ bedeuten.
- Verfahren zur Herstellung von 2-substituierten Pyrimidinen der Formel I gemäß
   Anspruch 1, wobei R<sup>4</sup> für ein Thioamid steht, dadurch gekennzeichnet, dass man



eine Verbindung der Formel II,

in der die Substituenten L, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben und R' für einen ggf. substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest oder einen ggf. subst. Phenylrest steht, mit einem Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Zinncyanid der Formel (III), umsetzt und anschließend die erhaltene Verbindung IV

R<sup>1</sup> N R<sup>2</sup> L<sub>n</sub>

mit Schwefelwasserstoff zu IA

umsetzt.

- 6. Zur Bekämpfung von Schadpilzen geeignetes Mittel, enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff und eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1.
- 7. Verfahren zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, den Boden oder Saatgüter mit einer wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 behandelt.

## 2-Substituierte Pyrimidine

Beschreibung

5 Die Erfindung betrifft 2-substituierte Pyrimidine der Formel I.

$$R^{1}$$
  $N$   $R^{2}$   $L_{n}$ 

in der der Index und die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

10

n eine ganze Zahl von 1 bis 5, wobei mindestens ein Substituent L in ortho-Stellung am Phenylring sitzt

15

L Halogen, Cyano, Cyanato (OCN), C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkinyl, C<sub>1</sub>- $C_6$ -Alkoxy, Nitro, -C(=O)-A, -C(=O)-O-A, -C(=O)-N(A')A, C(A')(=N-OA), N(A')A, N(A')-C(=O)-A, N(A'')-C(=O)-N(A')A,  $S(=O)_m-A$ ,  $S(=O)_m-O-A$  oder  $S(=O)_m-N(A')A$ ,

0, 1 oder 2; m

20

A,A', A" unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkenyl, Phenyl, wobei die organischen Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können oder durch Cyano, Cyanato, Nitro oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiert sein können; oder A und A' zusammen mit den Atomen an die sie gebunden sind für einen fünf- bis sechsgliedrigen gesättigten, partiell ungesättigten oder aromatischen Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S, stehen;

25

wobei die aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Gruppen der Restedefi-30 nitionen von L ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein oder eine bis vier Gruppen Ru tragen können:

 $R^{u}$ Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyloxy,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkinyloxy, -C(=O)-A, -C(=O)-O-A, -C(=O)-N(A')A, C(A')(=N-OA), N(A')A, N(A')-C(=O)-A, N(A")-C(=O)-N(A')A, S(=O)<sub>m</sub>-A, wobei m, A, A', A" die vorgenannte Bedeutung haben;

10

15

20

25

30

20030540

 $R^1$ ,  $R^2$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkinyl,  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl,  $C_3$ - $C_6$ -Halogenalkenyl oder  $C_2$ - $C_6$ -Halogenalkinyl;

R<sup>2</sup> kann zusätzlich Wasserstoff bedeuten;

 $R^1$  und  $R^2$  können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gesättigten oder ungesättigten fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der durch eine Ether–(–O–), Carbonyl – (C=O)-, Thio–(–S–), Sulfoxyl–(–S[=O]–) oder Sulfenyl–(–SO<sub>2</sub>–) Gruppe unterbrochen sein und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen,  $C_1$ – $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ – $C_6$ -Halogenalkyl und Oxy- $C_1$ – $C_3$ -alkylenoxy kann;

- R<sup>3</sup> Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyloxy oder C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkinyloxy, wobei die Alkyl, Alkenyl und Alkinylreste von R<sup>3</sup> durch Halogen, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl substituiert sein können.
- R<sup>4</sup> einer der Formeln
  S. / R<sup>5</sup>S

entspricht, in denen

- R<sup>a</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy und
- R<sup>5</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyloxy-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl, Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl oder Phenyloxy-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl, bedeuten,

wobei die aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Gruppen der Restedefinitionen von R<sup>a</sup> und/oder R<sup>5</sup> ihrerseits eine bis vier Gruppen R<sup>w</sup>tragen können:

35 Rw Halogen, Cyano,  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkinyl,  $C_1$ - $C_8$ -Alkoxy,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyloxy,  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyl,  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxycarbonyl.

Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie deren Verwendung zur Bekämpfung pflanzenpathogener Schadpilze.

- Aus WO-A 01/96314 sind fungizide Pyrimidine, die in 2-Stellung einen Cyanaminosubstituenten tragen, bekannt. Weiterhin sind aus WO-A 03/43993 fungizide Pyrimidine bekannt, die in 2-Stellung unter anderem einen Amidrest tragen.
- Die Wirkung der o.g. Pyrimidine ist jedoch in vielen Fällen nicht zufriedenstellend. Da-10 her lag als Aufgabe zugrunde, Verbindungen mit verbesserter Wirksamkeit zu finden.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Pyrimidine der Formel I gefunden. Außerdem wurden Verfahren zu ihrer Herstellung sowie sie enthaltende Mittel zur Bekämpfung von Schadpilzen gefunden.

Die Verbindungen I können auf verschiedenen Wegen erhalten werden.

Beispielsweise kann von den Sulfonen der Formel II ausgegangen werden, deren Herstellung in WO-A 02/074753 oder DE 10156279.9 detailliert beschrieben ist und R' für einen ggf. subst. C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyrest oder einen ggf. subst. Phenylrest steht. Durch Umsetzung der Sulfone II mit Metallcyaniden III (Me<sup>+</sup>CN<sup>-</sup>) werden die Nitrile IV gewonnen. Unter Metallcyaniden sind in erster Linie Alkali- oder Erdalkalicyanide oder auch kovalente Cyanide wie Zinntetracyanid zu verstehen.

Der Austausch der Sulfonatgruppe gegen die Nitrilgruppe erfolgt nach literaturbekannten Methoden wie sie beispielsweise in WO-A 03/043993 beschrieben sind.

Die weitere Synthese kann wie in Schema 1 dargestellt erfolgen:

15

Schema 1:

5

10

15

Die Nitrilverbindung IV kann mit Schwefelwasserstoff unter vorzugsweise sauren Bedingungen zum Thioamid IA thiolysiert werden. Die Thiolyse erfolgt unter den Bedingungen der Pinner-Reaktion ( s. Herstellbeispiele). Die Alkylierung mit  $R^5$ -X, wobei  $R^5$  die eingangs erwähnte Bedeutung hat und x für eine Abgangsgruppe wie Halogenid, Sulfat oder Sulfonat steht, liefert Verbindungen des Typs IB. Ein weiterer Alkylierungsschritt mit  $R^a$ -X, wobei  $R^a$  für beispielsweise  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl und X für eine Abgangsgruppe wie Halogenid, Sulfat oder Sulfonat steht, führt zu Verbindungen des Typs IC. Die beiden oben erwähnten Alkylierungen können auch mit Meerwein Salzen der Formel ( $R^5$ ) $_3$ OBF $_4$  analog den in Synth. Commun., 1983, 13, S. 753 oder Helv. Chim.Acta, 1986, 69, S. 1224 aufgeführten Vorschriften durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen IC', in denen  $R^a$  für einen  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxysubstituenten steht, sind wie in Schema 2 aufgeführt, zugänglich.

Schema 2:

Ausgehend vom Nitril IV wird mit C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxyamin unter sauren Bedingungen das Hydroxamsäurederivat V gewonnen. Die Umwandlung in die Thionverbindung ID kann beispielsweise mit Phosphorpentasulfid oder Lawesson-Reagenz erfolgen. Durch Alkylierung mit R<sup>5</sup>-X, wobei R<sup>5</sup> die zuvorgenannte Bedeutung hat und X für eine Abgangsgruppe wie Halogenid, Sulfonat oder Sulfat steht, können die erfindungsgemäßen Verbindungen IC gewonnen werden.

10 Eine alternative Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen IC' und ID ist in Schema 3 aufgeführt.

Schema 3:

Die in Schema 3 aufgeführte Synthese der Verbindungen IC' und ID geht vom Ester der Formel VIII aus. Die Umsetzung von VIII mit Hydroxylaminen zu den Hydroxamsäuren V kann wie in Org.Lett., 2001, Vol 3, S. 1053-56 oder in J.Org.Chem., 2000, Vol 85, S. 8415-20 beschrieben, durchgeführt werden. Die anschließende Schwefelung kann analog zu Aust.J.Chem., 1988, Vol. 41, S. 37 erfolgen. Die Iminhalogenide der Formel IX, wobei Hal für Halogen und insbesondere Chlor und Brom steht, sind analog Synthesis, 1991, Vol 9, S. 750-752 zugänglich. In einer Appel Reaktion werden beispielsweise mit Tetrabromkohlenstoff und Triphenylphosphin die entsprechenden Bromverbindungen hergestellt. Letztere lassen sich schließlich mit Merkaptanen der Formel R<sup>5</sup>SH und Basen zu den erfindungsgemäßen Verbindungen IC' umsetzen.

Der Rest R³ (insbesondere Alkyl) in 6-Position am Pyrimidinring kann durch Umsetzung unter Übergangsmetallkatalyse, wie Ni- oder Pd-Katalyse eingeführt werden. In manchen Fällen kann es ratsam sein die Reihenfolge umzudrehen und den Substituenten R³ vor dem Substituenten NR¹R² einzuführen.

5

10

Schema 4:

5

10

15

In Formel (R³)<sub>y-w</sub>X<sub>w</sub>-M<sup>y</sup> steht M für ein Metallion der Wertigkeit Y, wie beispielsweise B, Zn, Mg, Cu oder Sn, X steht für Chlor, Brom, lod oder Hydroxy, R³ bedeutet bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und w steht für eine Zahl von 0 bis 3. Diese Reaktion kann beispielsweise analog folgender Methoden durchgeführt werden: J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1187 (1994), ebenda 1, 2345 (1996); WO-A 99/41255; Aust. J. Chem., Bd. 43, 733 (1990); J. Org. Chem., Bd. 43, 358 (1978); J. Chem. Soc. Chem. Commun. 866 (1979); Tetrahedron Lett., Bd. 34, 8267 (1993); ebenda, Bd. 33, 413 (1992). R' bedeutet in den o.g. Formeln insbesondere ggf. subst. C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder ggf. subst. Phenyl.

Pyrimidine, die in 2-Stellung einen Rest R<sup>4</sup> tragen:

wobei R<sup>a</sup> Alkyl, Alkenyl, Alkinyl oder Cycloalkyl bedeutet, können beispielsweise auch nach den folgenden Synthesewegen hergestellt werden.

Schema 5:

Wie in Schema 5 gezeigt können die zuvor beschriebenen Nitrile IV mit Merkaptanen R<sup>5</sup>SH, wobei R<sup>5</sup> die eingangs gegebene Bedeutung hat unter sauren Bedingungen umgesetzt werden (s. Chem.Ber., 1980, Vol 113, S. 1898). In einer weiteren Umset-

zung mit Aziden kann der Rest R<sup>a</sup>-N, wobei R<sup>a</sup> die eingangs erwähnte Bedeutung hat, eingeführt werden (s. Pol.J.Chem., 2001,Vol 75, S.975-82).

Schema 6:

5

10

In Schema 6 ist eine alternative Syntheseroute zu den erfindungsgemäßen Verbindungen IC aufgezeigt. Ausgehend von den Nitrilen der Formel IV wird in einer modifizierten Ritter Reaktion mittels Alkoholen der Formel Rª-OH und Trifluoressigsäureanhydrid die Amide der Formel X gewonnen (s. Tetrahedron Lett., 1989, Vol 30, S 581-82). Die Schwefelung mit Lawesson Reagenz kann nach der in J.Labelled Compd.Rad., 1988, Vol 25, S. 335-343 beschriebenen Methode durchgeführt werden. Die Alkylierung mit R⁵-X schließlich erfolgt nach literaturüblichen Methoden, wie beispielsweise in Heterocycles, 1985, Vol 23, S. 2213-15 beschrieben.

15

Die obengenannten Angaben beziehen sich insbesondere auf die Herstellung von Verbindungen, in denen R³ eine Alkylgruppe darstellt. Sofern R³ eine Cyangruppe oder einen Alkoxysubstienten bedeutet, kann der Rest R³ durch Umsetzung mit Alkalimetallcyaniden bzw. Alkalimetallalkoholaten eingeführt werden.

20

Bei den in den vorstehenden Formeln angegebenen Definitionen der Symbole wurden Sammelbegriffe verwendet, die allgemein repräsentativ für die folgenden Substituenten stehen:

25

Halogen: Fluor, Chlor, Brom und Jod;

Alkyl: gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4 oder 6 Kohlenstoffatomen, z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methyl-propyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Di-methylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl;

Halogenalkyl: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen teilweise oder vollständig die Wasserstoffatome durch Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sein können, z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Brommethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, Chlordifluormethyl, 1-Chlorethyl, 1-Bromethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2-Trifluorethyl, Pentafluorethyl oder 1,1,1-Trifluorprop-2-yl;

Alkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 4 oder 6 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position, z.B. C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl wie Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-1-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-1-butenyl, 1,3-Dimethyl-2butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-1-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 3,3-Dimethyl-2butenyl, 1-Ethyl-1-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-1-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl;

20

25

35

5

25

10

Alkadienyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 4, oder 6 Kohlenstoffatomen und zwei Doppelbindungen in beliebiger Position;

Halogenalkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen die Wasserstoffatome teilweise oder vollständig gegen Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, ersetzt sein können;

Alkinyl: geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und einer Dreifachbindung in einer beliebigen Position, z.B. C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl wie Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl, 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 1-Pentinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 3-Methyl-1-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 1-Hexinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-1-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 3,3-Dimethyl-1-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl;

**Cycloalkyl:** mono- oder bicyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis 6 Kohlenstoffringgliedern, z.B. C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl;

fünf- bis sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S:

5- oder 6-gliedriges Heterocyclyl, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome
 und/oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder ein oder zwei Sauerstoffund/oder Schwefelatome, z.B. 2-Tetrahydrofuranyl, 3-Tetrahydrofuranyl, 2Tetrahydrothienyl, 3-Tetrahydrothienyl, 2-Pyrrolidinyl, 3-Pyrrolidinyl, 3Isoxazolidinyl, 4-Isoxazolidinyl, 5-Isoxazolidinyl, 3-Isothiazolidinyl, 4Isothiazolidinyl, 5-Isothiazolidinyl, 3-Pyrazolidinyl, 4-Pyrazolidinyl, 5-Pyrazolidinyl,
35 2-Oxazolidinyl, 4-Oxazolidinyl, 5-Oxazolidinyl, 2-Thiazolidinyl, 4-Thiazolidinyl, 5Thiazolidinyl, 2-Imidazolidinyl, 4-Imidazolidinyl, 1,2,4-Oxadiazolidin-3-yl, 1,2,4Oxadiazolidin-5-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-5-yl, 1,3,4Triazolidin-3-yl, 1,3,4-Oxadiazolidin-2-yl, 1,3,4-Thiadiazolidin-2-yl, 1,3,4Triazolidin-2-yl, 2,3-Dihydrofur-2-yl, 2,3-Dihydrofur-3-yl, 2,4-Dihydrofur-2-yl, 2,4Dihydrofur-3-yl, 2,3-Dihydrothien-2-yl, 2,3-Dihydrothien-3-yl, 2,4-Dihydrothien-2-yl

10

15

30

35

11

yl, 2,4-Dihydrothien-3-yl, 2-Pyrrolin-2-yl, 2-Pyrrolin-3-yl, 3-Pyrrolin-2-yl, 3-Pyrrolin-3-yl, 2-Isoxazolin-3-yl, 3-Isoxazolin-3-yl, 4-Isoxazolin-3-yl, 2-Isoxazolin-4-yl, 3-Isoxazolin-4-yl, 4-Isoxazolin-4-yl, 2-Isoxazolin-5-yl, 3-Isoxazolin-5-yl, 4-Isoxazolin-5-yl, 2-Isothiazolin-3-yl, 3-Isothiazolin-3-yl, 4-Isothiazolin-3-yl, 2-Isothiazolin-4-yl, 3-Isothiazolin-4-yl, 4-Isothiazolin-4-yl, 2-Isothiazolin-5-yl, 3-Isothiazolin-5-yl, 4-Isothiazolin-5-yl, 2,3-Dihydropyrazol-1-yl, 2,3-Dihydropyrazol-2-yl, 2,3-Dihydropyrazol-3-yl, 2,3-Dihydropyrazol-4-yl, 2,3-Dihydropyrazol-5-yl, 3,4-Dihydropyrazol-1-yl, 3,4-Dihydropyrazol-3-yl, 3,4-Dihydropyrazol-4-yl, 3,4-Dihydropyrazol-5-yl, 4,5-Dihydropyrazol-1-yl, 4,5-Dihydropyrazol-3-yl, 4,5-Dihydropyrazol-4-yl, 4,5-Dihydropyrazol-5-yl, 2,3-Dihydrooxazol-2-yl, 2,3-Dihydrooxazol-3-yl, 2,3-Dihydrooxazol-4-yl, 2,3-Dihydrooxazol-5-yl, 3.4-Dihydrooxazol-2-yl, 3,4-Dihydrooxazol-3-yl, 3,4-Dihydrooxazol-4-yl, 3,4-Dihydrooxazol-5-yl, 3,4-Dihydrooxazol-2-yl, 3,4-Dihydrooxazol-3-yl, 3,4-Dihydrooxazol-4-yl, 2-Piperidinyl, 3-Piperidinyl, 4-Piperidinyl, 1,3-Dioxan-5-yl, 2-Tetrahydropyranyl, 4-Tetrahydropyranyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Hexahydropyridazinyl, 4-Hexahydropyridazinyl, 2-Hexahydropyrimidinyl, 4-Hexahydropyrimidinyl, 5-Hexahydropyrimidinyl, 2-Piperazinyl, 1,3,5-Hexahydrotriazin-2-yl und 1,2,4-Hexahydrotriazin-3-yl;

- 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom: 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 3-Isothiazolyl, 4-Isothiazolyl, 5-Isothiazolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Thiadiazol-5-yl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2-yl und 1,3,4-Triazol-2-yl;
  - 6-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome: 6-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 1,3,5-Triazin-2-yl und 1,2,4-Triazin-3-yl;

In dem Umfang der vorliegenden Erfindung sind die (R)- und (S)-Isomere und die Racemate von Verbindungen der Formel I eingeschlossen, die chirale Zentren aufweisen.

40 Im folgenden werden die Ausführungsformen der Erfindung genauer beschrieben.

Im Hinblick auf die bestimmungsgemäße Verwendung der Pyrimidine der Formel I sind die folgenden Bedeutungen der Substituenten, und zwar jeweils für sich allein oder in Kombination, besonders bevorzugt:

5

Verbindungen I werden bevorzugt, in denen  $R^1$  für  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkinyl oder  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyl und  $R^2$  für Wasserstoff stehen.

Insbesondere werden Verbindungen I bevorzugt, in denen  $R^1$  für in  $\alpha$ -Stellung verzugtes  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl oder  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl steht.

Daneben werden Verbindungen I bevorzugt, in denen  $R^1$  für  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl und  $R^2$  für Wasserstoff stehen.

15

Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoff, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der durch ein Sauerstoffatom unterbrochen sein kann und einen oder zwei C₁-C₀- Alkylsubstituenten tragen kann.

Insbesondere bevorzugt sind Gruppen  $NR^1R^2$  wie – insbesondere in  $\alpha$ -Stellung - methylierte Pyrolidine oder Piperidine.

Außerdem werden Pyrimidine I besonders bevorzugt, wobei der Index n und die Substituenten L¹ bis L⁵ die folgende Bedeutung haben:

25

n 1 bis 3

30

L Halogen, Cyano,  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkinyl,  $C_1$ - $C_8$ -Alkoxy,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyloxy,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkinyloxy, -C(=O)-O-A, -C(=O)-N(A')A, C(A')(=N-OA), N(A')A, N(A')-C(=O)-A oder S(=O)<sub>m</sub>-A;

m

A,A', A"

0, 1 oder 2;

35

unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkinyl, wobei die organischen Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können oder durch Cyano oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy substituiert sein können, oder A und A' zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind für einen fünf- bis sechsgliedrigen gesättigten Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N, oder S, stehen.

Insbesondere werden Pyrimidine I bevorzugt, wobei die Substituenten  $L^1$  bis  $L^5$  die folgende Bedeutung haben:

- 5 L Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, -C(=O)-O-A, -C(=O)-N(A')A,
  - A, A', A" unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl.
- Verbindungen I werden besonders bevorzugt, in denen R<sup>u</sup> für Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyloxy, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkinyloxy, -C(=O)-O-A, -C(=O)-N(A')A, C(A')(=N-OA) steht, wobei die aliphatischen oder alicyclischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein können.
- 15 Insbesondere werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R<sup>u</sup> für Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyloxy steht.
- Außerdem werden Pyrimidine I bevorzugt, wobei die durch L<sub>n</sub> substituierte Phe-20 nylgruppe für die Gruppe B

$$L^{5} \qquad L^{4} \qquad \qquad B$$

steht, worin # die Verknüpfungsstelle mit dem Pyrimidin-Gerüst ist und

L<sup>1</sup> Fluor, Chlor, CH<sub>3</sub> oder CF<sub>3</sub>;

25

30

- L<sup>2</sup>,L<sup>4</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, CH<sub>3</sub> oder Fluor;
- L³ Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, CH<sub>3</sub>, SCH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CO-NH<sub>2</sub>, CO-NHCH<sub>3</sub>, CO-NHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CO-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NH-C(=O)CH<sub>3</sub>, N(CH<sub>3</sub>)-C(=O)CH<sub>3</sub> oder COOCH<sub>3</sub> und
- L<sup>5</sup> Wasserstoff, Fluor, Chlor oder CH<sub>3</sub> bedeuten.

Besonders bevorzugt werden auch Verbindungen I, in denen  $R^3$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl bedeutet, das durch Halogen substituiert sein kann.

Außerdem werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen R<sup>3</sup> für Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy steht.

Insbesondere werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R<sup>3</sup> Methyl, Cyano, Methoxy oder insbesondere Chlor bedeutet.

Geeignet im Hinblick auf ihre fungizide Wirkung sind Pyrimidine der Formel I, in der  $R^4$  5 für

R<sup>a</sup> steht vorzugsweise für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Methoxy und besonders bevorzugt für Wasserstoff.

10 Weiterhin sind Pyrimidine der Formel I bevorzugt, in der R<sup>4</sup> für

steht.

Insbesondere sind Pyrimidine der Formel I bevorzugt, in der R<sup>4</sup> für

15

steht.

Der Substituent R<sup>5</sup> bedeuted bevorzugt Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl und insbesondere bevorzugt: Methyl oder Allyl.

20

25

Insbesondere sind im Hinblick auf ihre Verwendung die in den folgenden Tabellen zusammengestellten Verbindungen I bevorzugt. Die in den Tabellen für einen Substituenten genannten Gruppen stellen außerdem für sich betrachtet, unabhängig von der Kombination, in der sie genannt sind, eine besonders bevorzugte Ausgestaltung des betreffenden Substituenten dar.

$$H_3C$$
 $N$ 
 $R^1$ 
 $N$ 
 $R^2$ 
 $L_n$ 
 $R^3$ 
 $R$ 

## Tabelle 1

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2-Fluor,6-chlor, R<sup>3</sup> Methyl bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 2

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2,6-Difluor,  $R^3$  Methyl bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 3

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2,6-Dichlor,  $R^3$  Methyl bedeuten und R1, R2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## 15 Tabelle 4

10

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Fluor,6-methyl,  $R^3$  Methyl bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## 20 Tabelle 5

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2,4,6-Trifluor,  $R^3$  Methyl bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### Tabelle 6

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Methyl,4-fluor,  $R^3$  Methyl bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

#### Tabelle 7

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2-Fluor,4methoxycarbonyl, R<sup>3</sup> Methyl bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10

#### Tabelle 8

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Fluor,4-CN,  $R^3$  Methyl bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

#### Tabelle 9

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2,4,5-Trifluor,  $R^3$  Methyl bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### Tabelle 10

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2,4-Dichlor, R<sup>3</sup> Methyl bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### Tabelle 11

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2-Chlor, R<sup>3</sup> Methyl bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 12

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Fluor,  $R^3$  Methyl bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30

## Tabelle 13

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2,4-Difluor,  $R^3$  Methyl bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35 Tabelle 14

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Fluor-4-chlor,  $R^3$  Methyl bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 15

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Chlor-4-fluor,  $R^3$  Methyl bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

#### Tabelle 16

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2,3-Difluor,  $R^3$  Methyl bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10 Tabelle 17

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2,5-Difluor,  $R^3$  Methyl bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

.20

## Tabelle 18

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2,3,4-Trifluor,  $R^3$  Methyl bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 19

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Methyl,  $R^3$  Methyl bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 20

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2,4-Dimethyl, R<sup>3</sup> Methyl bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25

## Tabelle 21

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Methyl-4-chlor,  $R^3$  Methyl bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30

## Tabelle 22

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Fluor-4-methyl,  $R^3$  Methyl bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35

## Tabelle 23

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2,6-Dimethyl, R<sup>3</sup> Methyl bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 24

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2,4,6-Trimethyl,  $R^2$  Methyl bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### 5 Tabelle 25

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2,6-Difluor-4-cyano,  $R^2$  Methyl bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### 10 Tabelle 26

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2,6-Difluor-4-methyl,  $R^2$  Methyl bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## 15 Tabelle 27

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2,6-Difluor-4-methoxy-carbonyl,  $R^2$  Methyl bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### 20 Tabelle 28

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Chlor,4-Methoxy,  $R^2$  Methyl bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## 25 Tabelle 29

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Chlor,4-Methyl,  $R^2$  Methyl bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## 30 Tabelle 30

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2-Chlor,4-methoxy-carbonyl, R<sup>2</sup> Methyl bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### 35 Tabelle 31

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Chlor,4-Brom,  $R^3$  Methyl bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### Tabelle 32

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2-Chlor,4-Cyan, R<sup>3</sup> Methyl bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

#### Tabelle 33

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$ 2,6-Difluor,4-methoxy,  $R^3$  Methyl bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10

#### Tabelle 34

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2-Fluor,3-methyl, R<sup>3</sup> Methyl bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

#### Tabelle 35

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2,5-Dimethyl, R<sup>3</sup> Methyl bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 36

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2-Methyl,4-Cyan, R<sup>3</sup> Methyl bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 37

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2-Methyl,4-brom, R<sup>3</sup> Methyl bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht



35

40

## Tabelle 38

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub>2-Methyl,5-fluor, R<sup>3</sup> Methyl bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung ieweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 39

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$ 2-Methyl,4-methoxy,  $R^3$  Methyl bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 40

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$ 2-Methyl,4-methoxycarbonyl,  $R^3$  Methyl bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### Tabelle 41

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2,5-Dimethyl,4-brom,  $R^3$  Methyl bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### Tabelle 42

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Fluor,4-brom,  $R^3$  Methyl bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 43

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Fluor,4-methoxy,  $R^2$  Methyl bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### Tabelle 44

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Fluor, 5-methyl,  $R^3$  Methyl bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### 20 Tabelle 45

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  Pentafluor,  $R^3$  Methyl bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### Tabelle 46

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2-Fluor,6-chlor, R<sup>3</sup> Chlor bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 47

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2,6-Difluor,  $R^3$  Chlor bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### Tabelle 48

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2,6-Dichlor,  $R^3$  Chlor bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### Tabelle 49

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Fluor,6-methyl,  $R^3$  Chlor bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

5

10

30

## Tabelle 50

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2,4,6-Trifluor, R<sup>3</sup> Chlor bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

#### Tabelle 51

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2-Methyl,4-fluor, R<sup>3</sup> Chlor bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10 Tabelle 52

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2-Fluor,4-methoxycarbonyl, R<sup>3</sup> Chlor bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

#### Tabelle 53

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2-Fluor,4-CN, R<sup>3</sup> Chlor bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 54

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2,4,5-Trifluor, R<sup>3</sup> Chlor bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 55

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2,4-Dichlor, R<sup>3</sup> Chlor bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 56

30 ve

25

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2-Chlor, R<sup>3</sup> Chlor bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 57

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Fluor,  $R^3$  Chlor bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35 Tabelle 58

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2,4-Difluor, R<sup>3</sup> Chlor bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### Tabelle 59

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen Ln 2-Fluor-4-chlor, R3 Chlor bedeuten und R1, R2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

#### Tabelle 60

Verbindungen der Formel la, lb, lc, ld, le und lf, in denen Ln 2-Chlor-4-fluor, R3 Chlor bedeuten und R1, R2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10 Tabelle 61

> Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen Ln 2,3-Difluor, R3 Chlor bedeuten und R1, R2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 62

15

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2,5-Difluor, R<sup>3</sup> Chlor bedeuten und R1, R2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 63

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen Ln 2,3,4-Trifluor, R3 Chlor bedeuten und R1, R2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht 20

Tabelle 64

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen Ln 2-Methyl, R3 Chlor bedeuten und R1, R2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25

#### Tabelle 65

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2,4-Dimethyl,  $R^3$  Chlor bedeuten und R1, R2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30

#### Tabelle 66

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen Ln 2-Methyl-4-chlor, R3 Chlor bedeuten und R1, R2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 67

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2-Fluor-4-methyl, R<sup>2</sup> Chlor 35 bedeuten und R1. R2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 68

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen Ln 2,6-Dimethyl, R3 Chlor 40 bedeuten und R1, R2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

20030540

#### Tabelle 69

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2,4,6-Trimethyl,  $R^3$  Chlor bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

#### Tabelle 70

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2,6-Difluor-4-cyano,  $R^3$  Chlor bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10

#### Tabelle 71

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2,6-Difluor-4-methyl,  $R^3$  Chlor bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

#### Tabelle 72

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2,6-Difluor-4-methoxycarbonyl,  $R^3$  Chlor bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

20

#### Tabelle 73

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Chlor,4-Methoxy,  $R^3$  Chlor bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25

#### Tabelle 74

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2-Chlor,4-Methyl, R<sup>3</sup> Chlor bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30

## Tabelle 75

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$ 2-Chlor,4-methoxycarbonyl,  $R^3$  Chlor bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35 Tabelle 76

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Chlor,4-Brom,  $R^3$  Chlor bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 77

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2-Chlor, 4-Cyan, R<sup>3</sup> Chlor bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

#### Tabelle 78

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2,6-Difluor,4-methoxy, R<sup>3</sup> Chlor bedeuten und R1, R2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10

#### Tabelle 79

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2-Fluor, 3-methyl, R<sup>3</sup> Chlor bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

#### Tabelle 80

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2,5-Dimethyl, R<sup>3</sup> Chlor bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 81

20

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen La 2-Methyl, 4-cyan, R3 Chlor bedeuten und R1, R2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 82

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2-Methyl, 4-brom, R<sup>3</sup> Chlor 25 bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 83

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2-Methyl, 5-fluor, R<sup>3</sup> Chlor bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30

#### Tabelle 84

Verbindungen der Formel la, lb, lc, ld, le und lf, in denen L<sub>n</sub> 2-Methyl, 4-methoxy, R<sup>3</sup> Chlor bedeuten und R1, R2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35

#### Tabelle 85

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2-Methyl,4methoxycarbonyl, R3 Chlor bedeuten und R1, R2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### Tabelle 86

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2,5-Dimethyl,4-brom,  $R^3$  Chlor bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

#### Tabelle 87

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Fluor, 4-brom,  $R^3$  Chlor bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### 10 Tabelle 88

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Fluor,4-methoxy,  $R^3$  Chlor bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15 Tabelle 89

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Fluor,5-methyl,  $R^3$  Chlor bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### Tabelle 90

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> Pentafluor, R<sup>3</sup> Chlor bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### Tabelle 91

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2-Fluor,6-chlor, R<sup>3</sup>

Methoxy bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 92

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2,6-Difluor,  $R^3$  Methoxy bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### Tabelle 93

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2,6-Dichlor,  $R^3$  Methoxy bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35

30

#### Tabelle 94

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Fluor,6-methyl,  $R^3$  Methoxy bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 95

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2,4,6-Trifluor,  $R^3$  Methoxy bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### 5 Tabelle 96

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Methyl,4-fluor,  $R^3$  Methoxy bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### 10 Tabelle 97

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2-Fluor,4methoxycarbonyl, R<sup>3</sup> Methoxy bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### 15 Tabelle 98

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2-Fluor,4-CN, R<sup>3</sup> Methoxy bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### Tabelle 99

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2,4,5-Trifluor, R<sup>3</sup> Methoxy bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 100

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2,4-Dichlor, R<sup>3</sup> Methoxy 25 bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### Tabelle 101

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Chlor,  $R^3$  Methoxy bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 102

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2-Fluor, R<sup>3</sup> Methoxy bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### 35 Tabelle 103

30

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2,4-Difluor,  $R^3$  Methoxy bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### Tabelle 104

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Fluor-4-chlor,  $R^3$  Methoxy bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 105

5

15

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Chlor-4-fluor,  $R^3$  Methoxy bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### 10 Tabelle 106

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2,3-Difluor,  $R^3$  Methoxy bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 107

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2,5-Difluor,  $R^3$  Methoxy bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 108

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2,3,4-Trifluor, R<sup>3</sup> Methoxy bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 109

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Methyl,  $R^3$  Methoxy bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

**-**

25

30

Tabelle 110

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2,4-Dimethyl,  $R^3$  Methoxy bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 111

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Methyl-4-chlor,  $R^3$  Methoxy bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35 Tabelle 112

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Fluor-4-methyl,  $R^3$  Methoxy bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### Tabelle 113

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2,6-Dimethyl,  $R^3$  Methoxy bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 114

5

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2,4,6-Trimethyl,  $R^3$  Methoxy bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## 10 Tabelle 115

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2,6-Difluor-4-cyano,  $R^3$  Methoxy bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15 Tabelle 116

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2,6-Difluor-4-methyl,  $R^3$  Methoxy bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## 20 Tabelle 117

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2,6-Difluor-4-Methoxy-carbonyl,  $R^3$  Methoxy bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25 Tabelle 118

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Chlor,4-Methoxy,  $R^3$  Methoxy bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30 Tabelle 119

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Chlor,4-Methyl,  $R^3$  Methoxy bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### 35 Tabelle 120

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Chlor,4-methoxy-carbonyl,  $R^3$  Methoxy bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 121

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$ 2-Chlor,4-Methoxy,  $R^3$  Methoxy bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### Tabelle 122

5

10

15

20

30

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$ 2-Chlor,4-Cyan,  $R^3$  Methoxy bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### Tabelle 123

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2,6-Difluor,4-methoxy,  $R^3$  Methoxy bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 124

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$ 2-Fluor,3-methyl,  $R^3$  Methoxy bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### Tabelle 125

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2,5-Dimethyl,  $R^3$  Methoxy bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## 25 Tabelle 126

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Methyl,4-Cyan,  $R^3$  Methoxy bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 127

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$ 2-Methyl,4-Brom,  $R^3$  Methoxy bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## 35 Tabelle 128

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$ 2-Methyl,5-fluor,  $R^3$  Methoxy bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 129

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Methyl,4-methoxy,  $R^3$  Methoxy bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 130

5

10

15

20

25

30

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2-Methyl,4methoxycarbonyl, R<sup>3</sup> Methoxy bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### Tabelle 131

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2,5-Dimethyl,4-brom,  $R^3$  Methoxy bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### Tabelle 132

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Fluor,4-brom,  $R^3$  Methoxy bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### Tabelle 133

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Fluor,4-methoxy,  $R^3$  Methoxy bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 134

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$ 2-Fluor,5-methyl,  $R^3$  Methoxy bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 135

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  Pentafluor,  $R^3$  Methoxy bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### 35 Tabelle 136

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Fluor,6-chlor,  $R^3$  Cyano bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 137

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2,6-Difluor,  $R^3$  Cyano bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

15

25

30

#### Tabelle 138

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2,6-Dichlor,  $R^3$  Cyano bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### 10 Tabelle 139

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2-Fluor,6-methyl, R<sup>3</sup> Cyano bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 140

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2,4,6-Trifluor,  $R^3$  Cyano bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### Tabelle 141

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2-Methyl,4-fluor, R<sup>3</sup> Cyano 20 bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 142

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Fluor,4-methoxycarbonyl,  $R^3$  Cyano bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### Tabelle 143

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2-Fluor,4-CN, R<sup>3</sup> Cyano bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 144

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2,4,5-Trifluor, R<sup>3</sup> Cyano bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### 35 Tabelle 145

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2,4-Dichlor,  $R^3$  Cyano bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### Tabelle 146

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Chlor,  $R^3$  Cyano bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

#### Tabelle 147

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Fluor;  $R^3$  Cyano bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10 Tabelle 148

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2,4-Difluor,  $R^3$  Cyano bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 149

15

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2-Fluor-4-chlor, R<sup>3</sup> Cyano bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 150

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2-Chlor-4-fluor, R<sup>3</sup> Cyano bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 151

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2,3-Difluor,  $R^3$  Cyano bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25

# Tabelle 152

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2,5-Difluor, R<sup>3</sup> Cyano bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30

# Tabelle 153

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2,3,4-Trifluor, R<sup>3</sup> Cyano bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 154

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2-Methyl, R<sup>3</sup> Cyano bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 155

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2,4-Dimethyl, R<sup>3</sup> Cyano bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### Tabelle 156

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2-Methyl-4-chlor, R<sup>3</sup> Cyano bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

# Tabelle 157

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2-Fluor-4-methyl, R<sup>3</sup> Cyano bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10 Tabelle 158

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2,6-Dimethyl, R<sup>3</sup> Cyano bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 159

15

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2,4,6-Trimethyl, R<sup>3</sup> Cyano bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 160

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2,6-Difluor-4-cyano, R<sup>3</sup>

Cyano bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 161

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2,6-Difluor-4-methyl, R<sup>3</sup>
Cyano bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 162

30

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2,6-Difluor-4-methoxycarbonyl, R<sup>3</sup> Cyano bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 163

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2-Chlor,4-Methoxy, R<sup>3</sup>

Cyano bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 164

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2-Chlor,4-Methyl, R<sup>3</sup> Cyano bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

# Tabelle 165

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2-Chlor,4-methoxycarbonyl, R<sup>3</sup> Cyano bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

# Tabelle 166

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Chlor,4-Brom,  $R^3$  Cyano bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10 Tabelle 167

5

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Chlor,4-Cyan,  $R^3$  Cyano bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15 Tabelle 168

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2,6-Difluor,4-methoxy,  $R^3$  Cyano bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

20 Tabelle 169

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2-Fluor,3-methyl, R<sup>3</sup> Cyano bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 170

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2,5-Dimethyl, R<sup>3</sup> Cyano bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 171

30

35

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2-Methyl,4-cyan, R<sup>3</sup> Cyano bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 172

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2-Methyl,4-brom, R<sup>3</sup> Cyano bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 173

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Methyl,5-fluor,  $R^3$  Cyano bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

# Tabelle 174

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$ 2-Methyl,4-methoxy,  $R^3$  Cyano bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

# Tabelle 175

5

10

15

20

25

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2-Methyl,4-methoxycarbonyl, R<sup>3</sup> Cyano bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### Tabelle 176

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen L<sub>n</sub> 2,5-Dimethyl,4-brom, R<sup>3</sup> Cyano bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### Tabelle 177

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$ 2-Fluor,4-brom,  $R^3$  Cyano bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

#### Tabelle 178

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Fluor,4-methoxy,  $R^3$  Cyano bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

# Tabelle 179

Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic, Id, Ie und If, in denen  $L_n$  2-Fluor,5-methyl,  $R^3$  Cyano bedeuten und  $R^1$ ,  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

# Tabelle 180

Verbindungen der Formel la, lb, lc, ld, le und lf, in denen L<sub>n</sub> Pentafluor, R<sup>3</sup> Cyano bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

# Tabelle A

	_	_
4	_	ᆮ
	•	
3	_	v
	_	_

No.	R¹	R <sup>2</sup>		
A-1. CH₂CH₃		Н		
A-2.	CH₂CH₃	CH₃		
A-3.	CH₂CH₃	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		
A-4. CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		Н		

No.	R¹	R <sup>2</sup>
A-5.	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH₃ ·
A-6.	CH₂CH₂CH₃	CH₂CH₃
A-7.	CH₂CH₂CH₃	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-8.	CH₂CH₂F	Н
A-9.	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> F	CH₃
A-10.	CH₂CH₂F	CH₂CH₃
A-11.	CH₂CF₃	Н
A-12.	CH₂CF₃	CH₃
A-13.	CH₂CF₃	CH₂CH₃
A-14.	CH₂CF₃	CH₂CH₂CH₃
A-15.	CH₂CCI₃	Н
A-16.	CH <sub>2</sub> CCI <sub>3</sub>	CH₃
A-17.	CH₂CCI₃	CH₂CH₃
A-18.	CH₂CCI₃	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-19.	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Н
A-20.	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH₃
A-21.	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH₂CH₃
A-22.	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-23.	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Н
A-24.	CH₂C(CH₃)₃	CH <sub>3</sub>
A-25.	CH₂C(CH₃)₃	CH₂CH₃
A-26.	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H .
A-27.	CH₂CH(CH₃)₂	CH <sub>3</sub>
A-28.	CH₂CH(CH₃)₂	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-29.	(±) CH(CH₂CH₃)CH₃	Н
A-30.	(±) CH(CH₂CH₃)CH₃	CH <sub>3</sub>
A-31.	(±) CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	CH₂CH₃
A-32.	(R) CH(CH₂CH₃)CH₃	Н
A-33.	(R) CH(CH₂CH₃)CH₃	CH₃
A-34.	(R) CH(CH₂CH₃)CH₃	CH₂CH₃
A-35.	(S) CH(CH₂CH₃)CH₃	Н
A-36.	(S) CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	CH₃
A-37.	(S) CH(CH₂CH₃)CH₃	CH₂CH₃
A-38.	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
A-39.	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH₃
A-40.	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH₂CH₃
A-41.	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Н

No	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>		
No.		CH <sub>3</sub>		
A-42.	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			
A-43.	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH₂CH₃		
A-44.	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Н		
A-45.	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH₃		
A-46.	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH₂CH₃		
A-47.	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H		
A-48.	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH₃		
A-49.	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH₂CH₃		
A-50.	(R) CH(CH₃)-C(CH₃)₃	Н		
A-51.	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	. CH₃		
A-52.	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH₂CH₃		
A-53.	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Н		
A-54.	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH₃		
A-55.	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH₂CH₃		
A-56.	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-CF <sub>3</sub>	Н		
A-57.	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		
A-58.	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-CF <sub>3</sub>	CH₂CH₃		
A-59.	(R) CH(CH₃)-CF₃	Н		
A-60.	(R) CH(CH₃)-CF₃	CH₃		
A-61.	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-CF <sub>3</sub>	CH₂CH₃		
A-62.	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-CF <sub>3</sub>	Н		
A-63.	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-CF <sub>3</sub>	CH₃		
A-64.	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-CF <sub>3</sub>	CH₂CH₃		
A-65.	(±) CH(CH₃)-CCl₃	Н		
A-66.	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-CCl <sub>3</sub>	CH₃		
A-67.	(±) CH(CH₃)-CCl₃	CH₂CH₃		
A-68.	(R) CH(CH₃)-CCl₃	Н		
A-69.	(R) CH(CH₃)-CCl₃	CH₃		
A-70.	(R) CH(CH₃)-CCl₃	CH₂CH₃		
A-71.	(S) CH(CH₃)-CCl₃	Н		
A-72.	(S) CH(CH₃)-CCl₃	CH₃		
A-73.	(S) CH(CH₃)-CCl₃	CH₂CH₃		
A-74.	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	Н		
A-75.	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	CH₃		
A-76.	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	CH₂CH₃		
A-77.	Cyclopentyl	Н		
A-78.	Cyclopentyl	CH₃		

10

No.	R¹	R²			
A-79.	Cyclopentyl	CH₂CH₃			
A-80.	Cyclohexyl	Н			
A-81.	Cyclohexyl	CH₃			
A-82.	Cyclohexyl	CH₂CH₃			
A-83.	-(CH	H <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -			
A-84.	(±) -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -C	H(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -			
A-85.	(R) -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -C	CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -			
A-86.	(S) -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -C	CH(CH₃)-CH₂-			
A-87.	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(OCH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -			
A-88.	-(CH₂) <sub>2</sub> -CH(C	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -			
A-89.	-(CH <sub>2</sub> )₂-CH[C	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]-CH <sub>2</sub> -			
A-90.	(±) -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	(±) -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-			
A-91.	(±) -CH(CH <sub>3</sub> )-(0	(±) -CH(CH <sub>3</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-			
A-92.	-CH₂-CH	-CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -			
A-93.		-(CH₂)₅-			
A-94.	(±) -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	(±) -(CH₂)₄-CH(CH₃)-			
A-95.	-(CH₂)₂-CH(	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -			
A-96.	(±) -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -C	(±) -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -			
A-97.	(R) -(CH₂)₃-C	(R) -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -			
A-98.	(S) -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -C	(S) -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -			
A-99.	-(CH₂)₂-C(O[C	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -C(O[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> O)-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -			
A-100.	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —————————————————————————————————			
A-101.	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -C(O[C	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -C(O[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> O)-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -			
A-102.	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -Ch	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -			

Die Verbindungen I eignen sich als Fungizide. Sie zeichnen sich aus durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten, Deuteromyceten, Oomyceten und Basidiomyceten. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können im Pflanzenschutz als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Gras, Bananen, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemüsepflanzen wie Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächsen, sowie an den Samen dieser Pflanzen.

Speziell eignen sie sich zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

- Alternaria-Arten an Gemüse und Obst,
- Bipolaris- und Drechslera-Arten an Getreide, Reis und Rasen,
- Blumeria graminis (echter Mehltau) an Getreide,
- Botrytis cinerea (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben,
  - Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen,
  - Fusarium- und Verticillium-Arten an verschiedenen Pflanzen,
  - Mycosphaerella-Arten an Getreide, Bananen und Erdnüssen,
- 10 Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten,
  - Plasmopara viticola an Reben,
  - Podosphaera leucotricha an Äpfeln,
  - Pseudocercosporella herpotrichoides an Weizen und Gerste,
  - Pseudoperonospora-Arten an Hopfen und Gurken,
  - Puccinia-Arten an Getreide,
  - Pyricularia oryzae an Reis,
  - Rhizoctonia-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen,
  - Septoria tritici und Stagonospora nodorum an Weizen,
  - Uncinula necator an Reben,
- 20 Ustilago-Arten an Getreide und Zuckerrohr, sowie
  - Venturia-Arten (Schorf) an Äpfeln und Birnen.

Die Verbindungen I eignen sich außerdem zur Bekämpfung von Schadpilzen wie Paecilomyces variotii im Materialschutz (z.B. Holz, Papier, Dispersionen für den Anstrich,

25 Fasern bzw. Gewebe) und im Vorratsschutz.

Die Verbindungen I werden angewendet, indem man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Pflanzen, Saatgüter, Materialien oder den Erdboden mit einer fungizid wirksamen Menge der Wirkstoffe behandelt. Die Anwendung kann sowohl vor als auch nach der Infektion der Materialien, Pflanzen oder Samen durch die Pilze erfolgen.

Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.-% Wirkstoff.

Die Aufwandmengen liegen bei der Anwendung im Pflanzenschutz je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,01 und 2,0 kg Wirkstoff pro ha.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 0,1 g, vorzugsweise 0,01 bis 0,05 g je Kilogramm Saatgut benötigt.

Bei der Anwendung im Material- bzw. Vorratsschutz richtet sich die Aufwandmenge an Wirkstoff nach der Art des Einsatzgebietes und des gewünschten Effekts. Übliche Aufwandmengen sind im Materialschutz beispielsweise 0,001 g bis 2 kg, vorzugsweise 0,005 g bis 1 kg Wirkstoff pro Qubikmeter behandelten Materials.

5

Die Verbindungen I können in die üblichen Formulierungen überführt werden, z.B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsform richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Verbindung gewährleisten.

15

10

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln. Als Lösungsmittel / Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht:

20

Wasser, aromatische Lösungsmittel (z.B. Solvesso Produkte, Xylol), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Bütanol, Pentanol, Benzylalkohol), Ketone (z.B. Cyclohexanon, gamma-Butryolacton), Pyrrolidone (NMP, NOP), Acetate (Glykoldiacetat), Glykole, Dimethylfettsäureamide, Fettsäuren und Fettsäureester. Grundsätzlich können auch Lösungsmittelgemische verwendet werden,

25

- Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

30

35

40

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutylnaphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate, Fettsäuren und sulfatierte Fettalkoholgiykolether zum Einsatz, femer Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphtalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolether, Tributylphenylpolyglykolether, Tristerylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Alkohol- und Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

20

15 ·

5

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% des Wirkstoffs. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

25

Beispiele für Formulierungen sind:

1. Produkte zur Verdünnung in Wasser

30

- A) Wasserlösliche Konzentrate (SL)
  - 10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Wasser oder einem wasserlöslichen Lösungsmittel gelöst. Alternativ werden Netzmittel oder andere Hilfsmittel zugefügt. Bei der Verdünnung in Wasser löst sich der Wirkstoff.
- B) Dispergierbare Konzentrate (DC)

35

20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Cyclohexanon unter Zusatz eines Dispergiermittels z.B. Polyvinylpyrrolidon gelöst. Bei Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Dispersion.

C) Emulgierbare Konzentrate (EC)

15 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

D) Emulsionen (EW, EO)

5

20

30

40 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst.
Diese Mischung wird mittels einer Emulgiermaschine (Ultraturax) in Wasser eingebracht und zu einer homogenen Emulsion gebracht. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

15 E) Suspensionen (SC, OD)

20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln und Wasser oder einem organischen Lösungsmittel in einer Rührwerkskugelmühle zu einer feinen Wirkstoffsuspension zerkleinert. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Suspension des Wirkstoffs.

F) Wasserdispergierbare und wasserlösliche Granulate (WG, SG)

50 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln fein gemahlen und mittels technischer Geräte (z.B. Extrusion, Sprühturm, Wirbelschicht) als wasserdispergierbare oder wasserlösliche Granulate hergestellt. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.

G) Wasserdispergierbare und wasserlösliche Pulver (WP, SP)

75 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln sowie Kieselsäuregel in einer Rotor-Strator Mühle vermahlen. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.

2. Produkte für die Direktapplikation

H) Stäube (DP)

5

15

5 Gew. Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden fein gemahlen und mit 95 % feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält dadurch ein Stäubemittel.

I) Granulate (GR, FG, GG, MG)

0.5 Gew-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden fein gemahlen und mit 95.5 % Trägerstoffe verbunden. Gängige Verfahren sind dabei die Extrusion, die Sprühtrocknung oder die Wirbelschicht. Man erhält dadurch ein Granulat für die Direktapplikation.

J) ULV- Lösungen (UL)

10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einem organischen Lösungsmittel z.B. Xylol gelöst. Dadurch erhält man ein Produkt für die Direktapplikation.

Die Wirkstoffe k\u00f6nnen als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt verspr\u00fchbaren L\u00f6sungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, \u00f6ldispersionen, Pasten, St\u00e4ubemitteln, Streumitteln, Granulaten durch Verspr\u00fchen, Vernebeln, Verst\u00e4uben, Verstreuen oder Gie\u00dcen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall m\u00f6glichst die feinste Verteilung der erfindungsgem\u00e4\u00dcen Wirkstoffe gew\u00e4hrleisten.

Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermitttel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.

Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.

Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Netzmittel, Adjuvants, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel können zu den erfindungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt werden.

10

15

20

Die erfindungsgemäßen Mittel können in der Anwendungsform als Fungizide auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, der z.B. mit Herbiziden, Insektiziden,
Wachstumsregulatoren, Fungiziden oder auch mit Düngemitteln. Beim Vermischen der
Verbindungen I bzw. der sie enthaltenden Mittel in der Anwendungsform als Fungizide
mit anderen Fungiziden erhält man in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden
Wirkungsspektrums.

Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen gemeinsam angewendet werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken:

- Acylalanine wie Benalaxyl, Metalaxyl, Ofurace, Oxadixyl,
- Aminderivate wie Aldimorph, Dodine, Dodemorph, Fenpropimorph, Fenpropidin,
   Guazatine, Iminoctadine, Spiroxamin, Tridemorph
  - Anilinopyrimidine wie Pyrimethanil, Mepanipyrim oder Cyrodinyl,

30

- Antibiotika wie Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamycin, Natamycin, Polyoxin oder Streptomycin,
- Azole wie Bitertanol, Bromoconazol, Cyproconazol, Difenoconazole, Dinitroconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Hexaconazol, Imazalil, Metconazol, Myclobutanil, Penconazol, Propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Tebuconazol, Triadimenol, Triflumizol, Triticonazol,
- Dicarboximide wie Iprodion, Myclozolin, Procymidon, Vinclozolin,

- Dithiocarbamate wie Ferbam, Nabam, Maneb, Mancozeb, Metam, Metiram, Propineb, Polycarbamat, Thiram, Ziram, Zineb,
- Heterocylische Verbindungen wie Anilazin, Benomyl, Boscalid, Carbendazim,
   Carboxin, Oxycarboxin, Cyazofamid, Dazomet, Dithianon, Famoxadon, Fenamidon, Fenarimol, Fuberidazol, Flutolanil, Furametpyr, Isoprothiolan, Mepronil, Nuarimol, Probenazol, Proquinazid, Pyrifenox, Pyroquilon, Quinoxyfen, Silthiofam,
   Thiabendazol, Thifluzamid, Thiophanat-methyl, Tiadinil, Tricyclazol, Triforine,
- Kupferfungizide wie Bordeaux Brühe, Kupferacetat, Kupferoxychlorid, basisches Kupfersulfat,
  - Nitrophenylderivate, wie Binapacryl, Dinocap, Dinobuton, Nitrophthal-isopropyl
  - Phenylpyrrole wie Fenpiclonil oder Fludioxonil,
  - Schwefel

15

25

- Sonstige Fungizide wie Acibenzolar-S-methyl, Benthiavalicarb, Carpropamid,
   Chlorothalonil, Cyflufenamid, Cymoxanil, Dazomet, Diclomezin, Diclocymet,
   Diethofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fenhexamid, Fentin-Acetat, Fenoxanil,
   Ferimzone, Fluazinam, Fosetyl, Fosetyl-Aluminium, Iprovalicarb, Hexachlorbenzol, Metrafenon, Pencycuron, Propamocarb, Phthalid, Toloclofos-methyl,
   Quintozene, Zoxamid
  - Strobilurine wie Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin oder Trifloxystrobin,
  - Sulfensäurederivate wie Captafol, Captan, Dichlofluanid, Folpet, Tolylfluanid
  - Zimtsäureamide und Analoge wie Dimethomorph, Flumetover oder Flumorph.

# Synthesebeispiele

5

10

Beispiel 1: Synthese von (S)-4-Chloro-6-(2,2,2-trifluoro-1-methyl-ethylamino)-5-(2,4,6-trifluoro-phenyl)-pyrimidin-2-thiocarbamid

In eine Lösung von 0.5 g (1.35 mmol) (S)-4-Chloro-6-(2,2,2-trifluoro-1-methylethylamino)-5-(2,4,6-trifluoro-phenyl)-pyrimidin-2-carbonitril, das nach WO 03/043993 hergestellt wurde, in 0.16 g Triethylamin und 6 ml N-Methylpyrrolidon wurde bei Raumtemperatur 5 Minuten lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach beendeter Reaktion wurde 20 ml Wasser zugesetzt, die Mischung mit Essigsäure neutralisiert, mit Methyltert.-butylether extrahiert, die organische Phase mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt.

Ausbeute: 0.44 g (81 % der Theorie)

15 Fp.: 101-103°C

Beispiel 2: Synthese von 4-sec-Butylamino-6-chloro-5-(2-chloro-6-fluoro-phenyl)pyrimidin-2-thiocarbamid

In eine Lösung von 1.0 g (2.9 mmol) 4-sec-Butylamino-6-chloro-5-(2-chloro-6-fluoro-phenyl)-pyrimidin-2-carbonitril in 0.36 g Triethylamin und 12 ml N-Methylpyrrolidon wurde bei Raumtemperatur 5 Minuten lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach beendeter Reaktion wurde 20 ml Wasser zugesetzt, die Mischung mit Essigsäure neutralisiert, mit Methyl-tert.-butylether extrahiert, die organische Phase mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt.

Ausbeute: 0.57 g (53 % der Theorie)

Fp.: 147-150°C

30

Die in der folgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen wurden analog zu den obenerwähnten Vorschriften synthetisiert.

# Tabelle

Nr.:	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ar	Fp.: [°C]	¹H-NMR [ppm, CDCl₃]
I-1			2-Chlor-6-	170-172	
	CH₂CH₂CH(CH₃)CH	H <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	fluorphenyl		
I-2	(S)-CH(CH₃)CF₃	Н	2,4,6-	101-103	
			Trifluorphenyl		
I-3	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Н	2-Chlor-6-		1.21 (d, 6H); 4.42 (m, br, 2H);
			fluorphenyl		7.21 (t, 1H); 7.36 (m, 2H); 8.03
					(s, br, 1H); 9.12 (s, br, 1H)
I-4	CH(CH₃)₂	Н	2,4,6-	145-149	
			Trifluorphenyl		
I-5	CH(CH₃)CH₂CH₃	Н	2,4,6-	110-113	
		i	Trifluorphenyl		
I-6			2,4,6-		1.27 (d, 3H); 1.6 (m, 4H); 3.92
	CH₂CH₂CH₂CH(CH	3)	Trifluorphenyl		(m, 2H); 4.48 (m, 1H); 6.76 (m,
					2H); 7.80 (s, br, 1H); 9.04 (s, br,
					1H)
I-7	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2,4,6-	130-132	
			Trifluorphenyl		
I-8	CH(CH₃)CH₂CH₃	Н	2-Chlor-6-	147-150	
			fluorphenyl		
1-9	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2-Chlor-6-		1.03 (m, 3H); 1.45 (s, 3H); 3.24
			fluorphenyl		(m, 1H); 3.50 (m, 1H); 3.83 (m,
					2H); 4.79 (s, 2H); 7.10 (m, 1H);
					7.36 (m, 2H); 8.00 (s, br, 1H);
·					9.05 (s, br, 1H)
I-10	(S)-	Н	2-Chlor-6-		0.88 (dd, 6H); 1.20 (dd, 3H);
	CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		fluorphenyl		1.79 (m, 1H); 4.45 (m, br, 2H);
					7.20 (m, 1H); 7.43 (m, 2H); 7.70
					(s, br, 1H); 9.06 (s, br, 1H)
I-11	(S)-	Н	2-Chlor-4-		0.85 (dd, 6H); 1.15 (dd, 3H);
	$CH(CH_3)CH(CH_3)_2$		fluorphenyl		1.75 (m, 1H); 4.40 (m, br, 2H);
					7.19 (m, 1H); 7.33 (m, 2H); 8.03
					(s, br, 1H); 9.11 (s, br, 1H)

Nr.:	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ar	Fp.: [°C]	¹H-NMR [ppm, CDCl₃]
I-12	(S)-	Н	2,4-		0.84 (dd, 6H); 1.16 (dd, 3H);
	CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		Difluorphenyl		1.78 (m, 1H); 4.30 (m, br, 2H);
					7.00 (m, 1H); 7.08 (m, 1H); 7.38
					(m, 1H); 8.0 (s, br, 1H); 9.0 (s,
					br, 1H)

Beispiele für die Wirkung gegen Schadpilze

Die fungizide Wirkung der Verbindungen der Formel I ließ sich durch die folgenden Versuche zeigen:

Die Wirkstoffe wurden getrennt als Stammlösung formuliert mit 0,25 Gew.-% Wirkstoff in Aceton oder DMSO. Dieser Lösung wurde 1 Gew.-% Emulgator Uniperol® EL (Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) zugesetzt. Die Stammlösungen der Wirkstoffe wurden entsprechend der angegebenen Konzentration mit Wasser verdünnt.

Anwendungsbeispiele

5

10

20

25

15 1) Wirksamkeit gegen den Grauschimmel an Paprikablättern verursacht durch *Botrytis* cinerea bei protektiver Anwendung

Paprikasämlinge der Sorte "Neusiedler Ideal Elite" wurden, nachdem sich 4 - 5 Blätter gut entwickelt hatten, mit einer wässrigen Suspension in einer Wirkstoffkonzentration von 250 ppm bis zur Tropfnässe besprüht. Am nächsten Tag wurden die behandelten Pflanzen mit einer Sporensuspension von *Botrytis cinerea*, die 1.7 x 10<sup>6</sup> Sporen/ml in einer 2 %igen wässrigen Biomalzlösung enthielt, inokuliert. Anschließend wurden die Versuchspflanzen in eine Klimakammer mit 22 bis 24°C und hoher Luftfeuchtigkeit gestellt. Nach 5 Tagen konnte das Ausmaß des Pilzbefalls auf den Blättern visuell in % ermittelt werden.

Bei diesem Versuch zeigten die mit Verbindungen I-2, I-3, I-4, I-6, I-7, I-8, I-10 und I-11 behandelten Pflanzen keinen Befall während die unbehandelten Pflanzen zu 90% befallen waren.

30 2) Wirksamkeit gegen Mehltau an Gurkenblättern verursacht durch *Sphaerotheca fuliginea* bei protektiver Anwendung

Blätter von in Töpfen gewachsenen Gurkenkeimlingen der Sorte "Chinesische Schlange" wurden im Keimblattstadium mit wässriger Suspension in einer Wirkstoffkonzentration

10

49

von 250 ppm bis zur Tropfnässe besprüht. 20 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension des Gurkenmehltaus (*Sphaerotheca fuliginea*) inokuliert. Anschließend wurden die Pflanzen im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 24°C und 60 bis 80 % relativer Luftfeuchtigkeit für 7 Tage kultiviert. Dann wurde das Ausmaß der Mehltauentwicklung visuell in %-Befall der Keimblattfläche ermittelt.

Bei diesem Versuch zeigten die mit Verbindungen I-2, I-3, I-4, I-5, I-6, I-7, I-8, I-9, I-10 und I-11 behandelten Pflanzen keinen oder einen Befall unter 10% während die unbehandelten Pflanzen zu 100% befallen waren.

2-Substituierte Pyrimidine

Zusammenfassung

5 Die Erfindung betrifft 2-substituierte Pyrimidine der Formel I,

$$R^1$$
  $N$   $R^3$   $R^4$   $N$   $R^3$ 

in der der Index n und die Substituenten  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  wie in der Beschreibung definiert sind und  $R^4$  die folgende Bedeutung hat:

10 R⁴ einer der Formeln

entspricht, in denen

bedeuten,

 $R^a$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_8$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_8$ -Alkinyl,  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy und

Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkinyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyloxy- $C_1$ - $C_2$ -alkyl, Phenyl- $C_1$ - $C_2$ -alkyl oder Phenyloxy- $C_1$ - $C_2$ -alkyl,

20

15

Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, Mittel enthaltend diese Verbindungen und deren pestizide Verwendung.